

Experimentální syntéza a studium polytypie nízkoteplotního tridymitu

Radim Pernica

Masarykova Univerzita, Přírodovědecká Fakulta, Ústav geologických věd, Kotlářská 267/2,
611 37 Brno, Česká Republika, radim.pernica@seznam.cz

Abstract

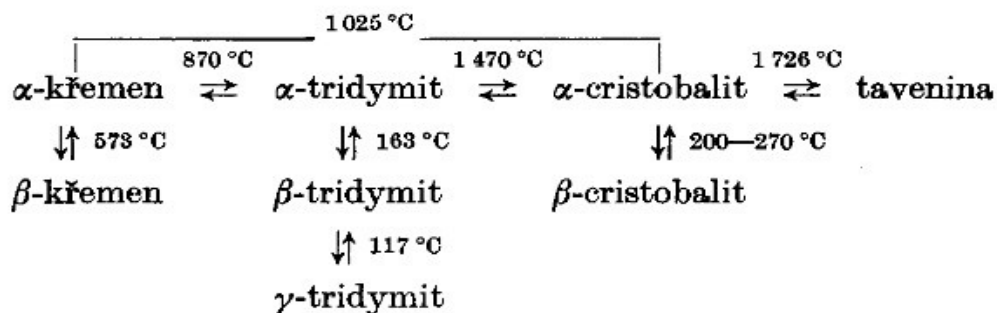
Experimental synthesis and study of polytypism of low-temperature tridymite

The paper deals with the study of low - tridymite structures and the effect of so-called mineralizers on their formation. The initial phase consists of the overview of the state-of-art knowledge on the tridymite formation conditions and published structure data with the emphasis on the identification of tridymite polytypes in silica bricks. The experimental part contain the results of firing experiments' evaluation. Mixtures of chert (>99% SiO₂) as the principal component and admixtures containing Fe³⁺, Ca²⁺, Na⁺ and (WO₄)²⁻ ions were prepared and subjected to three various firing regimes. Except for the effect of mineralizes, the influence of different cooling regimes was examined as well. Using powder X-ray diffraction, the assumption that in such system C1 and F1 tridymite polytypes are formed was verified. Further, it was found out that the effect of agents of mineralization usually used in industry (Ca(OH)₂ and Fe₂O₃) applied separately is incomparably weaker than if combined together.

Keywords: tridymite, cristobalite, silica, polytypism, PXRD

Úvod a formulace cíle

Křemenné látky patří k nejstarším používaným žárovzdorným materiálům. Jejich chemické složení sestává z více než 93 % SiO₂, který se zde vyskytuje v několika stabilních a metastabilních polymorfních formách (Obr. 1.). Přítomnost křemene a cristobalitu v křemenných materiálech je nepříznivý jev kvůli nízkoteplotním polymorfním přeměnám křemene α - β při 573°C a cristobalitu α - β při 180 - 230°C. Ty jsou doprovázeny značnými změnami objemu což vede ke vzniku mikrotrhlin v materiálu a následnému snížení pevnosti (Tab. 1.). Vzhledem k malým objemovým změnám je tridymit nejžádanější složkou z fází oxidu křemičitého v dinasech.



Obr. 1. Fázové transformace oxidu křemičitého

Svislé šipky naznačují transformace displacivní, vodorovné rekonstrukční. (Hlaváč, 1988) [1]

Tab. 1. Objemové změny při přechodu jednotlivých fází.
(Tomšů, F., Čermák, A., 1964) [2]

přeměna	teplota přeměny [°C]	objemová změna [%]
β -křemen \rightleftharpoons α -křemen	573	0,86-1,0
γ -tridymit \rightleftharpoons α -tridymit	117-163	0,4-0,5
β -cristobalit \rightleftharpoons α -cristobalit	240-270	2,7-3,0
α -křemen \rightarrow α -tridymit	870	14,4-16,0
α -křemen \rightarrow α -cristobalit	1025-1300	15,4-17,4

Tvorba tridymitu vyžaduje malé množství cizích iontů (mineralizátorů) a proces tridymitizace je závislý na přímém kontaktu s mineralizátorem, který je zdrojem cizích iontů a proniká do přeměňující se suroviny v kapalně fázi. Výsledné polymorfní složení je závislé na typu použité suroviny a mineralizátoru, podmínkách výpalu a pravděpodobně i lisovacím tlaku.

Průkopnickou práci týkající se stability minerálů v systému SiO_2 , na kterou je dodnes navazováno, publikoval C.N. Fenner, který použil jako mineralizátor Na_2WO_4 [3]. Publikoval fázový diagram polymorfů SiO_2 zahrnující i tridymit, který v čistém systému SiO_2 nelze vytvořit. V současné době je známo několik struktur polytypů a polymorfů tridymitu (Tab. 2.). V žárovzdorných materiálech se vyskytují pouze dvě nízkoteplotní formy tridymitu, označované jako *FI* a *CI* [4].

Cílem práce je přispět k poznání vlivu mineralizátorů a režimu výpalů na vznik tridymitu a jeho polytypii.

Tab. 2: Struktury tridymitu – Přehled jednotlivých fází tridymitu, jejich prostorové grupy, parametry základní buňky, teploty stability a druh materiálu, ve kterém byly objeveny. (Pryde, Dove 1998) [5]

Fáze	Prostorová Grupa	Parametry základní buňky (Å)				T(°C)	Druh materiálu
		a	b	c	β°		
HP	$P6_3/m\ mc$	5,05		8,27		460	Dinas
LHP	$P6_322$	5,05		8,26		400	Steinbach meteorit
OC	$C222_1$	8,74	5,04	8,24		220	Steinbach meteorit
OS		95-65*	5,02	8,18		150-190	Syntetický
	metrický ortorhombický	105-65*				107-180	Steinbach meteorit
OP	$P\ 2_12_12_1$	26,171	4,99	8,2		155	Dinas
MC	Cc	18,52	5	23,81	105,82	22	Steinbach meteorit
MX-1	Cc	8,6	5,01	8,22	91,51	22	Syntetický
MX-1	CI	8,6	15,02	16,43	91,51	22	Dinas
PO	FI	9,93	17,21	81,86	90,0	22	Dinas

*Rozsah modulace vlnového vektoru podél a			
---	--	--	--

Materiál a metody

Pro experiment bylo vybráno pět různých mineralizátorů, z nichž je část běžně používána v technické praxi: železitě odprašky Fe_2O_3 a vápenný hydrát (portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Další látky obsahující (Na^+ a $(\text{WO}_4)^{2-}$) jsou známé jako intenzivní mineralizátory z laboratorních experimentů. Jako základní surovina byl použit silicit z lokality Mirna ve Slovinsku, který těží firma P-D Refractories a.s. a používá jej na výrobu dinasů. Bylo připraveno šestnáct různých směsí s odlišnými poměry mineralizátorů a silicitu Mirna (Tab. 3.).

Tab. 3. Receptury směsí

	Č. receptury	Navážka [%]	Č. receptury	Navážka [%]
Silicit Mirna		99		97
Fe_2O_3 (odprašky)	1	1	9	3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	2	1	10	3
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	1	11	3
NaCl	4	1	12	3
Na_2SiF_6	5	1	13	3
Silicit Mirna		95		86
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	5	14	14
Silicit Mirna		96		90
Na_2SiF_6	7	4	15	10
Silicit Mirna		98		94
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	8	1+1	16	3+3

Jednotlivé složky byly pomlety a následně zhomogenizovány v isopropanolu pomocí laboratorního mlýnku McCrone Micronising Mill, vysušeny při 40°C a rozetřeny v achátové třecí misce. K lisování tablet o průměru 12mm byla navržena forma z nerezového materiálu. Výpal vylisovaných tablet proběhl ve třech různých režimech: průmyslový výpal, výpal s rychlým chlazením a pomalým chlazením (Tab. 4). Průmyslový výpal proběhl v podmínkách, ve kterých se běžně dinas vyrábí – v tunelové peci firmy PD Refractories a.s., s maximální teplotou 1420°C , kdy výdrž na maximální teplotě byla cca 8 hodin. Celkově výpal probíhal 272 h. Na základě výsledků měření pomocí XRD byl počet směsí pro navazující laboratorní experimenty zredukován a dále byly použity jen směsi, u nichž v režimu průmyslového výpalu vznikalo markantní množství tridymitu. Režim s rychlým chlazením proběhl zahříváním s gradientem $10^\circ\text{C}/\text{min}$ s maximální teplotou 1430°C , izotermní výdrží na maximální teplotě 12 h a chlazením s gradientem $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, režim

s pomalým chlazením zahříváním s gradientem 10°C/min s maximální teplotou 1430°C, izotermní výdrž na maximální teplotě 12 h a chlazení s gradientem -0,5°C/min. Vypálené tablety byly drceny v kovovém vibračním mlýnu po dobu třiceti sekund. Práškové rtg-difrakční (PXRD) analýzy byly provedeny na aparatuře Rigaku Smartlab s Cu-anodou.

Tab. 4. Provedené výpaly

Č.receptury/Výpal	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Průmyslový výpal, tunelová pec	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Laboratorní výpal, chlazení – 10 °C/min									+	+		+	+	+	+	+
Laboratorní výpal, chlazení – 0,5 °C/min									+	+		+	+	+	+	+

Výsledky a diskuze

Při srovnání působení jednotlivých mineralizátorů při stejném obsahu je zřejmé, že nejprůzračivější vliv na vznik tridymitu má pravděpodobně vápenný hydrát. Lze konstatovat, že hematit (ve formě železitých odprašků) ve srovnání s vápenným hydrátem tvorbu tridymitu podporuje výrazně méně. Při kombinaci obou těchto mineralizátorů však byl pozorován výrazný nárůst obsahu tridymitu (Tab. 5.).

Po laboratorních výpalech byl ve všech vzorcích přítomen vyšší obsah tridymitu. Dominantním polytypem tridymitu v experimentálně připravených vzorcích je *F1*. Poměr *F1/C1* dosahuje cca 2:1 – 3:1. Experimenty prokázaly, že vliv různých obsahů mineralizátorů pozorovaný jako množství vznikajícího tridymitu není lineární. Například při průmyslovém výpalu při přídávku 1 % Ca(OH)_2 vzniklo 7,3 % tridymitu, při přídávku 3 % ale 44,7 %. Poměr obsahu nepřeměněného cristobalitu ve vzorcích s 1 % a 3 % přídávkem mineralizátoru se po průmyslovém výpalu pohybuje v rozmezí 1,0 – 1,7 % s výjimkou NaCl, kde dosahuje 2,8 %.

Ve starších pracích je uváděno, že se tridymit v žárovzdorných křemičitých materiálech (dinasech) vyskytuje pouze v jedné nízkoteplotní monoklinické formě *Cc* [6]. Nízkoteplotní tridymit bývá označován jako γ . Během dalších studií a experimentů bylo zjištěno, že tato teorie není zcela správná. Vedle původního *Cc* tridymitu byla na základě analýz zjištěna další fáze s prostorovou grupou *C1* [7]. Další analýzy pro zpřesnění struktur nízkoteplotního tridymitu prokázaly, že původně nízkoteplotní pseudoorthorombický tridymit

je ve skutečnosti triklinický s prostorovou grupou *F1* [8].

Tab. 5. Fázové složení studovaných vzorků a jejich procentuální poměr.

Č. receptury		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Prům. výpal, tunelová pec	T-F1	0,5	7,3	1,4	1,8	8,1	1,3	37,0	10,7	12,5	29,8	4,4	52,2	25,4	39,1	63	61,4
	T-C1	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	3,4	6,3	14,9	1,3	13,6	7,1	0,0	29,3	28
	C	99,5	92,7	97,8	97,4	91,9	98,7	63,0	86,0	81,2	55,3	94,3	34,2	67,6	60,9	7,6	10,6
Lab.výpal, chlazení – 10 °C/min	T-F1									1,8	6,1		0,0	2,4	1,6	39	36,6
	T-C1									0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	22,8	20,6
	C									97,4	92		100	96,5	98,5	25,2	33,4
Lab. výpal, chlazení – 0,5 °C/min	T-F1									2,6	8		0,0	3,5	1,5	45,5	42,9
	T-C1									0,0	0,0		0,0	0,0	0,0	29,3	23,7
	C									97,4	92		100	96,5	98,5	25,2	33,4

Jediné nízkoteplotní formy tridymitu jsou v dinasech zastoupeny pouze triklinickými polytypy nazývanými dle dříve používaných označení prostorových grup triklinické soustavy *F1* a *C1*. Současná terminologie obě nízkoteplotní struktury tridymitu zahrnuje do prostorové grupy *P1*. Experiment této bakalářské práce teorii potvrdil. Při PXRD analýze byly identifikovány struktury tridymitu *C1* a *F1* a cristobalitu.

Při srovnání pomalého a rychlého chlazení byl zjištěn zásadní rozdíl v poměru cristobalit/tridymit, ale i krystalinitě obou těchto fází. Rozdíly ve velikosti krystalitů (krystalinitě) se projevují odlišnými profily difrakčních linií, které se definují jako hodnoty tzv. pološířek (FWHM). Zastoupení tridymitu je u pomaleji chlazených vzorků vyšší. Rozdíl v kvantitě je zapříčiněn pravděpodobně tím, že tridymit z části vzniká právě při pomalém ochlazování taveniny. Tomu také odpovídají režimy průmyslových výpalů, kdy je hlavní a nejdelší část zaměřena na pomalé ochlazování. Pravděpodobnou příčinou nižší krystalinity při současném vyšším obsahu tridymitu u pomalu chlazených vzorků může být opakované natavování krystalů a současná krystalizace v důsledku působení mineralizátorů.

Závěr

Práce je zaměřena na srovnání vlivu mineralizátorů a různých režimů výpalu na fázové transformace v systému SiO₂. Z průmyslově používaných mineralizátorů výsledky ukazují zásadní vliv vápenného hydrátu. Naopak samotné železité odprašky působí podstatně méně

intenzivně a jejich vliv se projeví až v kombinaci s vápenným hydrátem. Podle očekávání mají výrazný vliv mineralizátory se sodíkem. Sloučeniny alkálií jsou však v praxi nepoužitelné, jelikož působí jako taviva.

Poděkování

Autor příspěvku děkuje Mgr. Daliboru Všianskému, Ph.D. za pomoc při provedení kvantitativní fázové analýzy a Ing. Miroslavu Kotoučkovi za umožnění provedení průmyslových výpalů.

Seznam použité literatury

- [1] Hlaváč J. (1988) Základy technologie silikátů. Alfa, Praha.
- [2] Tomšů F., Čermák A. (1964) Šamot a dinas: suroviny, výroba, použití. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava.
- [3] Fenner C. N. (1913) The stability relations of the silica minerals. Am. J. Sci. 36, 331–384.
- [4] Podwórny J., Zawada J. (2010) The Structure of Low-Temperature Tridymite in Silica Refractories, Solid State Phenomena, Vol. 163, p. 187-190.
- [5] Pryde A. K. A., Dove M. T. (1998) On the Sequence of Phase Transitions in Tridymite. Physics and Chemistry of Minerals 26(2), p. 171-179.
- [6] Hoffmann W., Kockmeyer M., Löns J. Y. (1983) The transformation of monoclinic low-tridymite MC to a phase with an incommensurate superstructure. Fortschr. Min., 61, p. 96-98.
- [7] Graetsch H., Topalovic-Dierdorf I. (1996) Chem. Erde Geochem, 56, p. 387
- [8] Konnert J. H., Appleman D. E. (1978) The crystal structure of low tridymite, Acta Cryst. B34, p. 391-403